

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-232122

(43)Date of publication of application : 26.12.1984

(51)Int.CI. C08G 73/12

(21)Application number : 58-106561

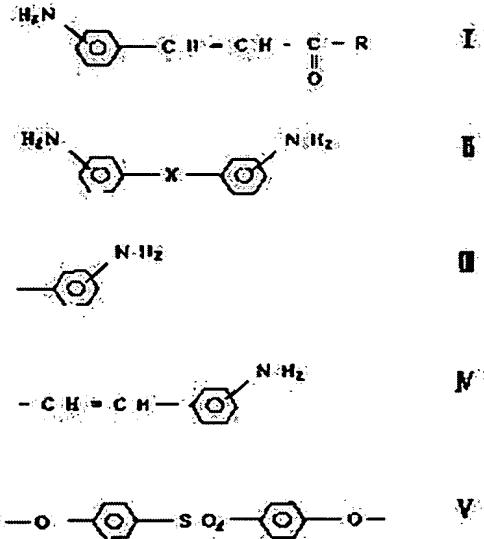
(71)Applicant : UBE IND LTD
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 14.06.1983

(72)Inventor : NAKANO TSUNETOMO
YASUNO HIROSHI
NISHIO KAZUAKI
TANAKA HARUYORI**(54) ORGANIC SOLVENT-SOLUBLE PHOTOSENSITIVE POLYIMIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: The titled polyimide capable of providing a relief pattern excellent in heat resistance and electrical and mechanical properties, obtained by cocondensing vinylphenyltetracarboxylic acid (dianhydride) with two specified aromatic diamine compounds.

CONSTITUTION: A polyamic acid solution is obtained by polymerizing vinylphenyltetracarboxylic acid (dianhydride) with two aromatic diamine compounds of formulas I and II (wherein R is a group of formula III or IV, and X is O or C=O or a group of formula V) used in a molar ratio of 3:1W1:3 at 100°C or below for 1W48hr in an organic solvent (e.g., N,N-dimethylformamide). This polyamic acid solution is diluted with an organic solvent and imidated at 100°C or below for 0.5W5hr in the presence of an imidating agent (e.g., pyridine) to obtain an organic solvent-soluble photosensitive polyimide having an inherent viscosity (as measured in a solution of 0.5g of polyimide in 100ml of N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C) of 0.1W1.5.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭59-232122

⑯ Int. Cl.³
 C 08 G 73/12

識別記号 厅内整理番号
 7342-4 J

⑯ 公開 昭和59年(1984)12月26日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド
 ⑰ 特 願 昭58-106561
 ⑰ 出 願 昭58(1983)6月14日
 ⑰ 発明者 中野常朝
 市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部
 興産株式会社高分子研究所内
 ⑰ 発明者 安野弘
 市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部
 興産株式会社高分子研究所内
 ⑰ 発明者 西尾一章

市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部
 興産株式会社高分子研究所内

⑰ 発明者 田中啓順
 茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内
 ⑰ 出願人 宇部興産株式会社
 宇部市西本町 1 丁目12番32号
 ⑰ 出願人 日本電信電話公社
 ⑰ 代理人 弁理士 羽鳥修

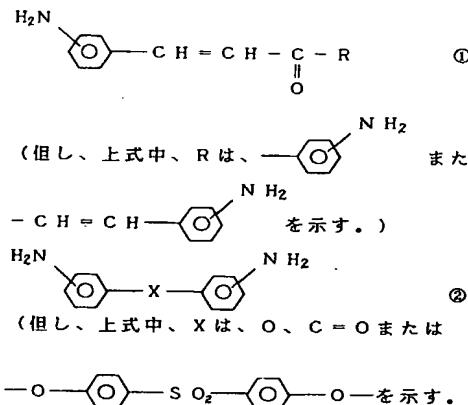
明細書

1. 発明の名称

有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物と、下記一般式①及び②で表される2つの芳香族ジアミン化合物との、共重縮合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド。



3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機溶媒に対する溶解性が優れ、高分子主鎖中に感光基を含有する新規なポリイミド、詳しくは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、半導体工業における固体素子への絶縁膜やバッショーン膜の形成材料、及び半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料等として好適な、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドに関する。

半導体工業における固体素子への絶縁膜やバッショーン膜の形成材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料は、耐熱性及び絶縁性に富むことが要請される。斯る観点から、上記のバッショーン膜等を、絶縁性と共に耐熱性の高いポリイミドで形成することが種々提案されている（特開昭49-115541号公報、特開昭54-116216号公報、特開昭54-116217号公報及び特開昭56-45915号公報等参照）。

しかし、一般にこれらのうちポリイミドを用い

特開昭59-232122(2)

たものは、溶媒不溶性で感光基を有しておらず、上述の提案においては、感光基を含有するポリマーは、何れもポリイミド前駆体であるポリアミック酸のカルボン酸をアミド化、エステル化など変性した形であり、ポリアミック酸を光硬化時にポリイミドとしたり、光硬化後ポストベークしてポリイミドとする必要がある。

また、有機溶媒可溶性のポリイミド（感光基を有しない）に、光硬化性基を有する单量体を混合して光硬化させるようにした耐熱性フォトレジスト組成物（特開昭54—109828号公報等参照）もあるが、このような組成物は、光硬化性が劣り、しかも光硬化後のポリイミドの耐熱性も充分ではない。また、耐熱性に優れている芳香族ポリイミドは、一般に溶媒に対する溶解性が劣るので、光硬化後未露光部を有機溶媒に溶解させる工程を含むレリーフバターンの形成には適さない。

また、テトラカルボン酸二無水物と光架橋性不饱和二重結合を含むジアミン化合物、例えばジアミノカルコンとを反応させて、感光性及び耐熱性

等に優れたポリイミドを得ることが提案されている（特開昭57—131227号公報参照）。しかし、このようにして得られるポリイミドは、感光性に優れているが、有機溶媒に対する溶解性が劣るため、溶解に長時間を要し、レリーフバターンを形成する上で実用上の問題がある。

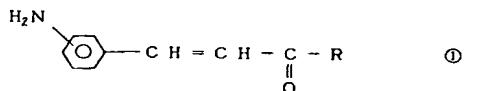
本発明者等は、上述の現状に鑑み、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたレリーフバターンを容易に形成し得る、感光性ポリイミドを提供することを目的として種々検討した結果、特定の芳香族テトラカルボン酸またはその二無水物と、2つの特定の芳香族ジアミン化合物との、共重縮合物からなる芳香族ポリイミドが、感光性を有し且つ有機溶媒可溶性であり、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物と、下記一般式①及び②で表される2つの芳香族ジアミン化合物との、共重縮合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドを提供する

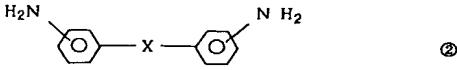
— 3 —

— 4 —

ものである。



(但し、上式中、Rは、または
 $\text{---CH} = \text{CH---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---NH}_2$ を示す。)



(但し、上式中、Xは、O、C=Oまたは
 $\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---S---O}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---}$ を示す。)

本発明のポリイミドは、感光性を有し、耐熱性を有する芳香族ポリイミドを使用しているので、画像形成後にイミド化工程が不要であり、従来の非感光性ポリイミドのように画像形成用の別のフォトレジスト（光硬化性物質）を必要とせず、また酸成分がビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物で、ジアミン成分が前記一般式①及び②で表される2つの芳香族ジアミン化合物である

から、従来の感光基を有するポリイミドに比して有機溶媒に対する溶解性に優れているためレリーフバターンの形成に何等の支障も及ぼさない。

また、本発明のポリイミドは、感光性ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のように画像形成後イミド化工程を必要としないために、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。

以下に本発明の感光性ポリイミドについてその製造法と共に詳述する。

前記共重縮合物からなる本発明の感光性ポリイミドの典型的な構造は、略等モルの酸成分とジアミン成分との共重縮合物からなり、ジアミン成分中、前記一般式①で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式②で表される芳香族ジアミン化合物との割合はモル比で3:1~1:3となっている。

そして、本発明の感光性ポリイミドは、次の如き方法で製造される。

— 5 —

— 6 —

特開昭59-232122(3)

即ち、本発明の感光性ポリイミドは、特定の芳香族テトラカルボン酸類であるビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物と、前記一般式①及び②で表される2つの芳香族ジアミン化合物とを共重合してポリアミック酸となし、更に該ポリアミック酸を脱水閉環する(イミド化)ことにより前記共重総合物を合成して得られる。

本発明の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物としては、具体的には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物及び2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物があげられ、上記テトラカルボン酸のエステル化物、塩などでもよい。

また、前記一般式①で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあげることができるが、それらに限定されない。

— 7 —

—ジアミノジフェニルケトンなどが挙げられる。
(3) X が—O——S O₂——O—の場合の例

ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。

本発明の感光性ポリイミドは、ポリイミド0.5 g / N-メチル-2-ピロリドン100 mlの濃度の溶液として30°Cにおいて測定した対数粘度が0.1~1.5特に0.2~1.0の範囲内にあるものが好ましい。

本発明の感光性ポリイミドの製造について更に詳述すると、前記共重総合物を合成する際の前記ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物と前記2つの芳香族ジアミン化合物との使用割合は略等モルであり、又、前記一般式①で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式②で表される芳香族ジアミン化合物との好ましい使用割合は、3:1~1:3である。そして、それらの合成反応は、比較的低温下に、先ず重合反応を行わせ、次いでイミド化反応を行わせる二段階反応による

(1) R が  N H₂ の場合の例
4, 4'-ジアミノカルコン、3, 4'-ジアミノカルコン、3', 4-ジアミノカルコン、3, 3'-ジアミノカルコン、2, 3'-ジアミノカルコンなどがあげられる。

(2) R が  N H₂ の場合の例
4, 4'-ジアミノジベンザルアセトン、3, 4'-ジアミノジベンザルアセトン、3, 3'-ジアミノジベンザルアセトンなどがあげられる。

また、前記一般式②で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあげることができるとが、それらに限定されない。

(1) X がOの場合の例
4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。

(2) X がC=Oの場合の例
4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'

— 8 —

のが好ましい。

即ち、先ず、有機溶媒中で100°C以下、好ましくは80°C以下の反応温度で1~4.8時間重合反応を行い、次いで、この重合反応によって得られるポリアミック酸溶液を有機溶媒で希釈した後、100°C以下、好ましくは80°C以下の反応温度で無水酢酸、ピリジン、第3級アミンなどのイミド化剤を加えて0.5~5時間イミド化反応を行うのが好ましく、その結果前記共重総合物が合成され本発明のポリイミドが得られる。

上記重合反応及び上記イミド化反応における有機溶媒としては、例えばN,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホアミドなどが用いられる。

尚、本発明においては、前記共重総合物は、前記ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物と前記芳香族ジアミン化合物とを有機溶媒中で

— 9 —

— 10 —

特開昭59-232122(4)

100℃以上の高温において一段階で重合・イミド化反応を行うことによっても合成することができるが、前述の如く、二段階で行うことにより、安定した生成物を得ることができる。

而して、本発明の感光性ポリイミドは、レリーフパターンの形成材料として使用する場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。この有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどをあげることができ、感光性ポリイミド溶液の好ましい濃度は5~30%である。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じ、増感剤及び光重合開始剤やエチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物を添加させることができる。

上記増感剤及び光重合開始剤としては、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエー

テル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブロビルエーテル、2-エーブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、1,5-アセナフテン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミンなどをあげることができ、またその添加量は感光性ポリイミド100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

また、上記エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トルメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどをあげることができる。

—11—

—12—

本発明の感光性ポリイミドによれば、上記の如く感光性ポリイミド溶液を調整することにより次のようにしてレリーフパターンを形成することができる。

即ち、まず、上記の感光性ポリイミド溶液を基板に塗布し、これを乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布は、例えば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもしなくてよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで未露光の部分を現像液で洗い流すことによりポリイミドのレリーフパターンを得る。上記の現像液としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホアミドなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エタノールとの混合系を用いることができる。

上述の如く、本発明の感光性ポリイミドは、ボ

リマーの中に感光基(光重合可能な基)を有し、且つ酸成分がビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物で、ジアミン成分が前記一般式①で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式②で表される芳香族ジアミン化合物である共重縮合物であるから、有機溶媒に対する溶解性が優れており、そのため、光化学的手段によってレリーフパターンを容易に形成することができ、且つレリーフパターンを形成する場合、本発明のポリイミドは、感光性を有し、ポリイミドの耐熱性を保持するために、従来の非感光性ポリイミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要とせず、また、感光性ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)のように画像形成後イミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。しかも、本発明の感光性ポリイミドにより形成したレリーフパターンは、耐熱性、電気的及び機械的に優れたものであり、半導体工業における固体素子の絶縁体膜

—13—

—14—

特開昭59-232122(5)

やバッジベーション膜として有効であるばかりでなく、ハイブリッド回路やプリント回路の多層配線構造の絶縁膜やソルダーレジストとして用いることができる。

以下に、本発明の感光性ポリイミドの製造を示す実施例及び本発明の感光性ポリイミドの効果を示す種々の物性試験及びその結果を、比較例と共に挙げる。

実施例 1

N-メチル-2-ビロリドン (NMP) 11.0
2mlに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 158.0mgと3, 3'-ジアミノジベンザルアセトン 71.0mgと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 53.8mgを加え、30°Cで5時間攪拌して反応させポリアミック酸を得た。

次に、このポリアミック酸にNMP 41.3mlを加え希釈したのち、無水酢酸 10.96g、ビリジン 4.24g、ベンゼン 8.0ml及びNMP 6.89mlを加え、50°Cで2時間反応させイミド化物を得た。

—15—

イミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ滤別して、黄色のポリイミド粉末（本発明のポリイミド）を得た。

実施例 2

NMP 11.8mlに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 173.7mgと3, 3'-ジアミノカルコン 70.2mgと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 59.1mgを加え、30°Cで5時間攪拌して反応させポリアミック酸を得た。

次に、このポリアミック酸にNMP 44.3mlを加え希釈したのち、無水酢酸 12.06g、ビリジン 4.67g、ベンゼン 8.6ml及びNMP 7.38mlを加え、50°Cで2時間反応させイミド化物を得た。

イミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ滤別して、黄色のポリイミド粉末（本発明のポリイミド）を得た。

実施例 3

実施例 1 で用いた 4, 4'-ジアミノジフェニ

—16—

ルエーテルの代わりに、ビス（4-アミノフェノキシフェニル）スルホンを用いて実施例 1 と同様にして本発明のポリイミドを得た。

物性試験

上記実施例 1 ~ 3 で得たポリイミドについて下記(1)~(6)の物性試験を行い下表に示す結果を得た。

(1)ポリイミドの粘度

ポリイミド 0.5g NMP 100ml の濃度のポリイミド溶液を30°Cで対数粘度を測定した。

(2)ポリイミドの成膜性

厚さ約10μのポリイミドフィルムをガラス板上に作成し、これを水に浸して剥離し、180°に折り曲げ、クラックのない場合を○、クラックありを△、製膜時にクラックの生じるものを×とした。

(3)ポリイミドのNMPに対する溶解性

常温においてNMPに対するポリイミドの溶解度 (wt%) を測定した。

(4)ポリイミドフィルムの溶解性

ポリイミドのNMP 10%溶液から作成した厚

さ約10μのポリイミドフィルムを室温でNMP中に浸漬し攪拌し、該フィルムが溶解するまでの時間で溶解性を測定した。

(5)熱分解開始温度

理学電気録製差動熱天秤 T G - D S C により、重量減の開始温度を測定した。

(6)光硬化特性

ポリイミドのNMP 10%溶液をガラス板上に回転塗布機 (2000~5000 rpm) を用いて塗布し、圧力 1~2 mmHg の減圧下、50°Cで5時間乾燥して数μの厚さ（下表参照）の薄膜を作成し、この薄膜について下記の光感度及び解像力の試験に供した。

①光感度

上記薄膜を、超高压水銀灯（ジェットライト 2 kW）を用いて、照度 7.2 mW/cm² (350 mμ) で照射して光硬化させ、光硬化する迄の光照射量 (J/cm²) を測定した。

②解像力

上記薄膜についてテストチャートとして凸版印刷

—17—

—18—

特開昭59-232122(6)

御製ネガ型テストチャート（トッパンテストチャートN、最小線巾 $0.98 \pm 0.25 \mu$ ）を用いてレリーフパターンを形成し、パターンの良否を判定した。

感光性ポリイミド	対数粘度 (30°C)	成膜性	NMP に溶ける (wt%)	フィルム の溶解性 (分)	熱分解開始温度 (°C)	光硬化特性		
						光感度		
						薄膜 の厚さ (μ)	光照射量 (J/cm ²)	
実施例 1	0.45	○	10.0	5	500	1.0	1.3	良
実施例 2	0.48	○	10.0	4	410	1.5	8.6	良
実施例 3	0.90	○	5.0	6	420	0.8	5.0	良

比較例 1

NMP 6.2 mlにピロメリット酸二無水物 72.2 mgと3'，4-ジアミノカルコン 78.8 mgを加え、30°Cで5時間攪拌して反応させポリアミック酸を得た。このポリアミック酸の対数粘度は0.52であった。

次に、このポリアミック酸にNMP 22 mlを加え希釈したのち、無水酢酸 6.7 g、ビリジン 2.6 g、ベンゼン 4.3 ml及びNMP 3.7 mlを加え、50°Cで反応させたところ、1分後に黄色のポリイミド粉末が析出した。そのままさらに120分間反応させた。

析出した黄色のポリイミド粉末を識別後、このポリイミド粉末 10 mgをNMP 10 mlに溶解しようとしたところ溶解しなかった。

従って、このポリイミドでの光感度、解像力は測定不能であった。

特許出願人

宇部興産株式会社
日本電信電話公社

代理人弁理士

羽鳥

修

